

JP11050025

Publication Title:

YELLOWING SUPPRESSING SHEET FOR PRESSURE-SENSITIVE
ADHESIVE PRINT AND ITS PRODUCTION

Abstract:

Abstract of JP 11050025

(A) Translate this text PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sheet for a pressure-sensitive print for dealing with defects of a conventional sheet for pressure-sensitive print using a radiation cure type pressure-sensitive adhesive and suppressing yellowing and to provide a method for producing the sheet. SOLUTION: In producing a sheet 1 for pressure-sensitive print provided with a cure layer of a radiation cure type pressure-sensitive adhesive which is not bonded to a fixed part of a superimposed face of a substrate sheet in a normal state but is bonded by bringing both the superimposed faces and applying a fixed pressure, the cure layer is heat-treated after irradiation with radiation so that a photopolymerization initiator containing a tertiary amine used in the cure layer and a free radical derived from the initiator are vaporized and removed and do not substantially remain.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-50025

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F.I

C 0 9 J 7/02

C 0 9 J 7/02

Z

B 4 2 D 15/02

5 0 1

B 4 2 D 15/02

5 0 1 B

D 2 1 H 27/00

D 2 1 H 5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-206791

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 7 月31日

(71) 出願人 000110217

トッパン・フォームズ株式会社

東京都千代田区神田駿河台 1 丁目 6 番地

(72) 発明者 田中 章文

東京都国分寺市西恋ヶ窪 1-41-2

(72) 発明者 吉川 理恵

東京都八王子市打越92-6

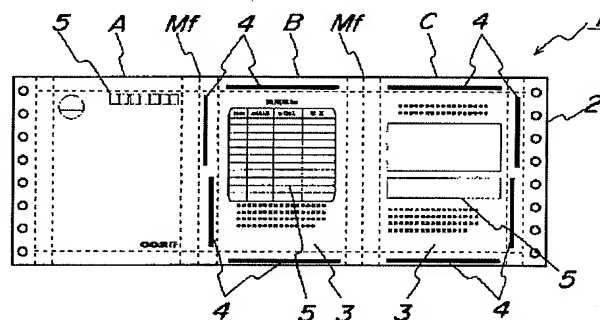
(74) 代理人 弁理士 秋元 輝雄

(54) 【発明の名称】 黄変を抑制した感圧接着性プリント用シートおよびその製法

(57) 【要約】

【課題】 従来の放射線硬化型感圧接着剤を用いた感圧接着性プリント用シートが有する欠点を克服し、黄変を抑制した感圧接着性プリント用シートおよびその製法を提供する。

【解決手段】 基体シートの重ね合わせ面の所定部に、通常状態では接着せず、重ね合わせ面同士を対接させ所定の圧力を付与することにより接着する放射線硬化型感圧接着剤の硬化層を設けた感圧接着性プリント用シートを製造する際に、放射線を照射後に加熱処理することにより、前記硬化層中に使用した第3級アミン基を含む光重合開始剤およびそれから誘導されるラジカルを揮発除去して実質的に残留しないようにする。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体シートの重ね合わせ面の所定部に、通常状態では接着せず、重ね合わせ面同士を対接させ所定の圧力を付与することにより接着する放射線硬化型感圧接着剤の硬化層を設けた感圧接着性プリント用シートであって、前記硬化層中に使用した第3級アミン基を含む光重合開始剤およびそれから誘導されるラジカルが実質的に残留していないことを特徴とする黄変を抑制した感圧接着性プリント用シート。

【請求項2】 基体シートの重ね合わせ面の所定部に、通常状態では接着せず、重ね合わせ面同士を対接させ所定の圧力を付与することにより接着する放射線硬化型感圧接着剤の硬化層を設けた感圧接着性プリント用シートを製造する際に、放射線を照射後に加熱処理することにより、前記硬化層中に使用した第3級アミン基を含む光重合開始剤およびそれから誘導されるラジカルを揮発除去することを特徴とする請求項1記載の感圧接着性プリント用シートの製法。

【請求項3】 放射線を照射直後に80～150℃で1～30秒間加熱処理することを特徴とする請求項2記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黄変を抑制した感圧接着性プリント用シートおよびその製法に関するものであり、さらに詳しくは、折り重ねや切り重ねにより重ね合わせた面を情報担持面としてなる折り畳みシート、重ね合わせシートのような親展性を有する情報伝達用シートや、寸法拡大可能な整理シート、複写用紙などの事務用シートなど、従来この種のプリント用シートでは使用されていなかった放射線硬化型感圧接着剤によりその重ね合わせ面同士を接着する、黄変を抑制した感圧接着性プリント用シートおよびその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、重ね合わせ面に情報を担持するプリント用シートにおいては、その重ね合わせ面同士が接着するように、通常、重ね合わせた際に対接するようなパターンで、重ね合わせ面の全面、部分的、あるいは線状に感圧接着剤の硬化層が設けられている。この感圧接着剤は自接着（Autohesion）性感圧接着剤とも言われ、その硬化層同士を対接させた状態で強圧をかけることにより、互いの高分子が自己拡散により密着するタイプのものであって、組成物の種類や加圧の程度により、永久接着性や再剥離接着性を具現するものである。

【0003】従来、この種のプリント用シートで使用される感圧接着剤の主成分は、一般にアクリル系エマルジョン、天然ゴムラテックス、合成ゴムラテックスといった水性エマルジョンやゴムラテックスなど、水性媒体を

2

含むものである。このような水性媒体を含む感圧接着剤は、紙面に塗布され、その硬化層形成のために乾燥せられる際、特別な乾燥機を必要としたり、作業時間が長くなるのを免れない上、紙の変形をもたらしたり、担持された情報が損なわれるなどの欠点を有している。

【0004】本出願人は、先にこのような感圧接着剤を用いた感圧接着性プリント用シートが有する欠点を克服するために放射線硬化型接着剤を用いた感圧接着性プリント用シートを提案した（特願平9-73875号明細書）。

【0005】放射線硬化型接着剤の硬化反応は光重合開始剤にUVなどの放射線を照射することによりフリーラジカルを発生させ開始するが、空気中の酸素によって硬化反応が阻害される欠点がある。酸素による阻害を避けるためには窒素中において塗工と放射線照射を行うか、もしくは光重合開始剤として第3級アミン基を結合した光重合開始剤を用いて酸素阻害を防止している。

【0006】しかし窒素中での塗工は装置が煩雑になり、不経済となるなどの問題があるので通常はアミンを結合した光重合開始剤が使用されるが、このアミンを結合した光重合開始剤は放射線硬化型接着剤を黄変する問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、このような従来の放射線硬化型感圧接着剤を用いた感圧接着性プリント用シートが有する欠点を克服し、酸素阻害を防止するために第3級アミン基を含む光重合開始剤を用いても、硬化層の黄変問題のない感圧接着性プリント用シートおよびその製法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、放射線硬化型接着剤を用いた感圧接着性プリント用シートの硬化層の黄変防止のために種々研究を重ねた結果、光重合開始剤として第3級アミン基を含む光重合開始剤は放射線を照射するとアミン部分とその他の部分に分解しフリーラジカルとなり反応が開始されるが、硬化層中に未反応の光重合開始剤とモノマーと結合していないラジカルが残存すると黄変の原因となることを見だし、そこで放射線照射直後に加熱することにより、黄変の原因となる未反応の光重合開始剤とモノマーと結合していないラジカルを揮発除去すると黄変防止ができることを見出し、この知見に基づいて、本発明をなすに至った。

【0009】すなわち、本発明の請求項1の発明は、基体シートの重ね合わせ面の所定部に、通常状態では接着せず、重ね合わせ面同士を対接させ所定の圧力を付与することにより接着する放射線硬化型感圧接着剤の硬化層を設けた感圧接着性プリント用シートであって、前記硬化層中に使用した第3級アミン基を含む光重合開始剤およびそれから誘導されるラジカルが実質的に残留していないことを特徴とする黄変を抑制した感圧接着性プリン

(3)

3

ト用シートである。

【0010】本発明の請求項2の発明は、基体シートの重ね合わせ面の所定部に、通常状態では接着せず、重ね合わせ面同士を対接させ所定の圧力を付与することにより接着する放射線硬化型感圧接着剤の硬化層を設けた感圧接着性プリント用シートを製造する際に、放射線を照射後に加熱処理することにより、前記硬化層中に使用した第3級アミン基を含む光重合開始剤およびそれから誘導されるラジカルを揮発除去することを特徴とする請求項1記載の感圧接着性プリント用シートの製法である。

【0011】本発明の請求項3の発明は、請求項2記載の製法において、放射線を照射直後に80～150℃で1～30秒間加熱処理することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の感圧接着性プリント用シートは、情報を含む基体シートの重ね合わせ面に、所要の感圧接着剤層を設けて構成されているが、基体シートの材料としては、アート紙、マシンコート紙、色刷石版用紙、バライタ紙、つや紙、各種合成紙などこれまで感圧接着性プリント用シートの基材として慣用されている材料の中から任意のものを選ぶことができる。

【0013】次に、本発明で用いる感圧接着剤層を構成する放射線硬化型組成物としては、紫外線、電子線、X線、i線、g線などの放射線により硬化しうる組成物であればよく特に制限はないが、特に末端に不飽和基を有するプレポリマーと光重合開始剤とを含有する感光性組成物が好ましい。この末端に不飽和基を有するプレポリマーの末端に結合する不飽和基としては、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、メタリル基などを挙げることができる。そして、このような不飽和基をもつプレポリマーとしては、エポキシ樹脂のアクリル酸エステル例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテルジアクリレート、エポキシ樹脂とアクリル酸とメチ*

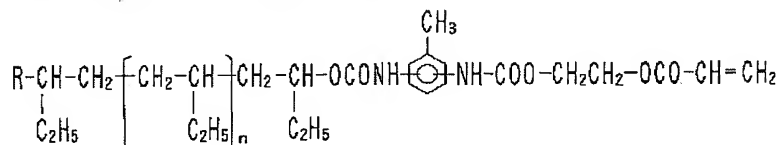
4

*ルテトラヒドロフタル酸無水物との反応生成物、エポキシ樹脂と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物、エポキシ樹脂のジグリシジルエーテルとジアリアルアミンとの反応生成物などのエポキシ樹脂系プレポリマーや、グリシジルジアクリレートと無水フタル酸との開環共重合エステル、メタクリル酸二量体とポリオールとのエステル、アクリル酸と無水フタル酸とプロピレンオキシドから得られるポリエステル、ポリエチレングリコールと無水マレイン酸とグリシジルメタクリレートとの反応生成物などのような不飽和ポリエステル系プレポリマーや、ポリビニルアルコールとN-メチロールアクリルアミドとの反応生成物、ポリビニルアルコールを無水コハク酸でエステル化したのち、グリシジルメタクリレートを付加させたものなどのようなポリビニルアルコール系プレポリマー、ピロメリット酸二無水物のジアリルエステル化物に、p, p'-ジアミノジフェニルを反応させて得られるプレポリマーのようなポリアミド系プレポリマーや、エチレン-無水マレイン酸共重合体とアリルアミンとの反応生成物、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物又はこれにさらにグリシジルメタクリレートを反応させたものなどのポリアクリル酸又はマレイン酸共重合体系プレポリマーなどが用いられる。

【0014】そのほか、ウレタン結合を介してポリオキシアルキレンセグメント又は飽和ポリエステルセグメントあるいはその両方が連結し、両末端にアクリロイル基又はメタクロイル基を有するウレタン系プレポリマーや、一般式(1)で表される末端アクリル変性イソプレングム又はブタジエングムのようなゴム系プレポリマーも好ましいプレポリマーである。

【0015】

【化1】



..... 一般式(1)

(式中nは重合度を示す数である)

【0016】これらのプレポリマーは、重量平均分子量2000～30000の範囲のものが適当である。これよりも分子量が小さいものを用いると粘着性が大きくブロッキングなどを生じるため取り扱いが困難になるし、またこれよりも分子量の大きいものを用いると、硬化後の感圧接着性が低下する上、いったん接着した後で剥離しにくくなるので再剥離性接着用としては、利用できなくなる。

【0017】次に、末端不飽和基を有するプレポリマーと組み合わせて用いられる光重合性モノマーとしては、

通常の感光性樹脂組成物においてプレポリマーと併用されている光重合性モノマーの中から任意に選んで用いることができる。

【0018】このようなモノマーとしては、例えばアクリル酸やメタクリル酸などの不飽和カルボン酸又はそのエステル、例えばアルキル、シクロアルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシアルキル、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル、テトラヒドロフルフリル、アリル、グリシジル、ベンジル、フェノキシ-アクリレート及びメタクリレート、アルキレングリ

(4)

5

コール、ポリオキシアルキレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びメタクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート及びメタクリレートなど、アクリルアミド、メタクリルアミド又はその誘導体、例えばアルキル基やヒドロキシアルキル基でモノ置換又はジ置換されたアクリルアミド及びメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド及びメタクリルアミド、N、N' -アルキレンビスアクリルアミド及びメタクリルアミドなど、アリル化合物、例えばアリルアルコール、アリルイソシアネート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアネートなど、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸又はそのエステル、例えばアルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシアルキルのモノ又はジマレエート及びフマレートなど、その他の不飽和化合物、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどが用いられる。

【0019】また、硬化収縮が支障となる用途の場合には、このモノマーとして、例えばイソボルニルアクリレート又はメタクリレート、ノルボルニルアクリレート又はメタクリレート、ジシクロペンテノキシエチルアクリレート又はメタクリレート、ジシクロペンテノキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなど、ジエチレングリコールジシクロペンテニルモノエーテルのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル、ポリオキシエチレン若しくはポリプロピレングリコールジシクロペンテニルモノエーテルのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルなど、ジシクロペンテニルシンナメート、ジシクロペンテノキシエチルシンナメート、ジシクロペンテノキシエチルモノフマレート又はジフマレートなど、3, 9-ビス (1, 1-ビスメチル-2-オキシエチル) -スピロ [5, 5] ウンデカン、3, 9-ビス (1, 1-ビスメチル-2-オキシエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2-オキシエチル) -スピロ [5, 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2-オキシエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンなどのモノ-、ジアクリレート又はモノ-、ジメタアクリレート、あるいはこれらのスピログリコールのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加重合体のモノ-、ジアクリレート、又はモノ-、ジメタアクリレート、あるいは前記モノアクリレート又はメタクリレートのメチルエーテル、1-アザビシクロ [2, 2, 2] -3-オクテニルアクリレート又はメタクリレート、ビシクロ [2, 2, 1] -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボキシルモノアリルエステルなど、ジシクロペンタジエニルアクリレート又はメタクリレート、ジシクロペンタジエニルオキシエチルアクリレート又はメタクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート又はメタ

6

クリレートを用いることができる。

【0020】これらの光重合性モノマーは単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。その使用量は、末端不飽和基を有するプレポリマーの重量に基づき、2倍以下、好ましくは0.5~1.5倍の範囲内で選ばれる。

【0021】本発明においては、前記のプレポリマー及び光重合性モノマーとともに用いられる光重合開始剤としては、第3級アミン基を含む光重合開始剤の中から任意のものを選択して用いることができる。この第3級アミン基を含む光重合開始剤は、第3級アミン基を結合させた光重合開始剤でもよく、あるいは、公知の光重合開始剤に第3級アミン基を有する化合物を混合した光重合開始剤を用いてもよく、さらには、これらの第3級アミン基を結合させた光重合開始剤に酸素による阻害を生じない範囲で公知の光重合開始剤を添加した混合物、好ましくは、第3級アミン基を結合させた光重合開始剤に混合物基準で約30重量%以下の公知の光重合開始剤を添加した混合物を用いることができる。

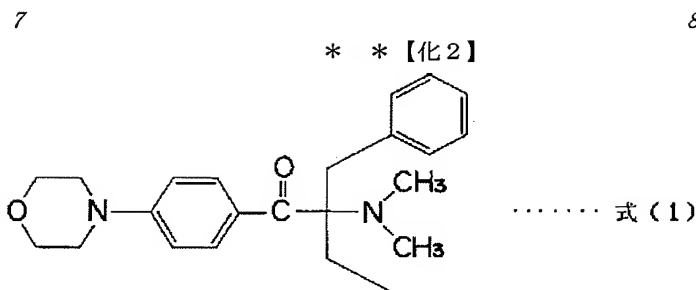
【0022】このような第3級アミン基を結合した光重合開始剤としては、具体的には、例えば式(1)で表される2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、式(2)で表される2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1などを挙げることができる。

【0023】公知の光重合開始剤に添加して使用できる第3級アミン基を有する化合物としては、具体的には、例えばトリエチルアミン、トリアリルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリエタノールアミン、式(3)で表されるn-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート [日本化薬 (株) 製、KAYACURE DMB I]、式(4)で表される4-ジメチルアミノエチルベンゾエート [日本化薬 (株) 製、KAYACURE EPA]などを挙げることができる。これらの第3級アミン基を有する化合物の中でも臭気が少なく、保存安定性、その他に優れている4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート [日本化薬 (株) 製、KAYACURE DMB I]、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート [日本化薬 (株) 製、KAYACURE EPA]は好ましく使用できる。

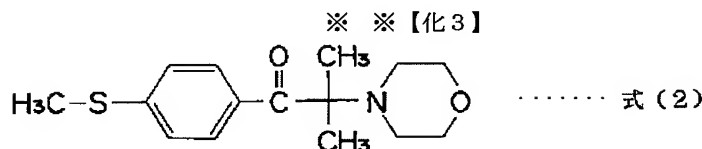
【0024】公知の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインやベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾイン-イソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンジル、ジアセチル、ジフェニルスルフィド、エオシン、チオニン、9, 10-アントラキノン、2-エチル-9, 10-アントラキノンなどが挙げられる。

(5)

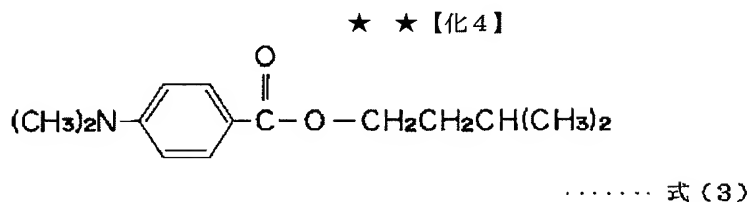
【0025】



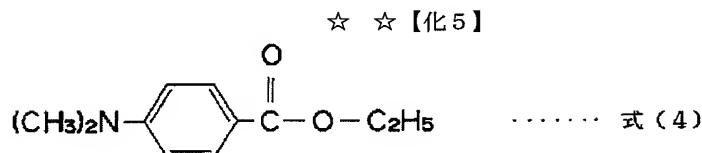
【0026】



【0027】



【0028】



【0029】これらの第3級アミン基を含む光重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その含有量は、通常前記プレポリマーと光重合性モノマーの合計量100重量部当り、0.1～10重量部の範囲で選ばれる。

【0030】本発明で用いる放射線硬化型感圧接着剤には、所望に応じ、重ね合わせたのち経時的に接着力が増加して剥離しにくくなるのを抑制したり、ブロッキングを防止するために微粒子充填剤を含有させることができる。このような微粒子充填剤としては、前記した3成分との親和力が小さいものであって、接着層が透明性を阻害しないようにする必要から、粒子形状が規則的に整ったものを用いるのがよい。

【0031】このようなものとしては、例えば、各種デンプン系、合成ゼオライト、微球状アクリル樹脂、微球状メタクリル樹脂、微球状ポリエチレン、球状アルミナ、ガラス粉末、シラスバルーン、活性白土などが挙げられる。これらの充填剤は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。しかしながら、従来からこの種の接着剤組成物の充填剤として使用されているシリカ、酸化チタン、酸化亜鉛などは、その粒子形状が不規則なため、接着層に光の乱反射作用を促して透明性を損なうおそれがあるので、これらは添加しない方が好ましいが、添加する場合には、その添加量を10重量%以下にするのがよい。なお、これらの微粒子充填剤

は、その平均粒子径が1～20μm、好ましくは2～5μmの範囲にあるものが好適である。

【0032】この微粒子充填剤を含有させる場合には、その配合割合を適切に選ぶことが必要である。微粒子充填剤の配合量が少なすぎると、耐ブロッキング性が低下したり、また、接着力が強すぎて剥離しにくくなるし、また、多すぎると接着力が低くなりすぎ、十分な粘着性を示さなくなる。したがって、微粒子充填剤の配合割合は、放射線硬化型感圧接着剤全量を100重量部としたとき、微粒子充填剤が100～300重量部、好ましくは130～250重量部、より好ましくは150～200重量部になる範囲で選ぶのがよい。

【0033】本発明における放射線硬化型感圧接着剤層を構成する感光性組成物には、前記した4成分に加えてさらに、所望に応じて一般の感光性樹脂組成物において慣用されている添加成分、例えば熱重合禁止剤、粘着付与剤、粘度調整剤、老化防止剤、安定剤、着色剤、微粒子充填剤などを含有させることかできる。

【0034】この熱重合禁止剤としては、例えばヒドロキノン、モノ第三ブチルヒドロキノン、ベンゾキノン、2,5-ジフェニルー-p-ベンゾキノン、ピクリン酸、ジ-p-フルオロフェニルアミン、ジ-p-メトキシフェノール、2,6-ジ第三ブチルー-p-クレゾールなどを挙げるることができる。これらの熱重合禁止剤は、熱重合反応を防止するためのものであり、したがって、該熱

(6)

9

重合禁止剤の含有量は、通常レジン基剤100重量部当り、0.01～5重量部の範囲で選ばれる。

【0035】本発明においては、基体シートの重ね合わせ面の所定部に、通常の状態では接着せず、重ね合わせ面同士を対接させ所定の圧力を付与することにより接着する上記の放射線硬化型感圧接着剤の硬化層を設け、放射線を照射後に加熱処理することにより、黄変の原因となる未反応の光重合開始剤とモノマーと結合していないラジカルを揮発除去することが肝要である。このような加熱処理により黄変を抑制した感圧接着性プリント用シートを得ることができる。

【0036】加熱処理条件は放射線硬化型感圧接着剤の種類などにより異なるので特に限定されない。しかし通常、放射線を照射直後に80～150℃で1～30秒間加熱処理することが好ましい。80℃未満で1秒未満では、未反応の光重合開始剤とモノマーと結合していないラジカルの揮発除去が十分できなくなる恐れがあり、150℃を超えた温度で30秒を超えて熱処理すると基体シートの紙によっては黄変したり、脆くなったりする恐れがある。

【0037】本発明にかかわる感圧接着性プリント用シートは、例えば次のようにして製造することができる。すなわち、所定の基体シートを、二つ折り、三つ折り、切り重ね、あるいは別体同士の重ね合わせなどにより対向する部分に、グラビアコーター、フレキソ、エアナイフコーター、バーコーターなどの塗布手段により、前記した放射線硬化型感圧接着剤を塗布し、次いで乾燥することにより接着剤層を形成させる。この際の塗布は、基体シート表面の全面にわたって行ってもよいし、一部分の表面のみに行ってもよい。この基体シート表面には、あらかじめ所要の情報を印刷しておいてもよいし、接着剤層を塗布したのち、情報を印刷してもよい。この際、印刷に紫外線硬化型インキを用いて、一般的に使用されている印刷機により情報を印刷する場合には、この印刷工程と放射線硬化型感圧接着剤の塗布、定着と同時に行うことができるので有利である。

【0038】本発明において、基体シートとして、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニルなどの合成フィルムを用いる場合には、基体シートの表面をマット処理、コロナ処理などの表面処理を施すのが好ましい。また、基体シート面への接着剤の塗布量は、接着層の接着性、剥離性、あるいは透明性の維持のため、1～30g/m²、好ましくは3～20g/m²、さらに好ましくは5～15g/m²の範囲内になるように選ばれる。

【0039】このようにして製造された感圧接着性プリント用シートは、紫外線、電子線、X線、i線、g線などの放射線を照射させて、接着剤層を適度に硬化させた後に加熱処理するが、例えば、放射線を照射直後に80～150℃で1～30秒間加熱処理し、各面の加熱処理

10

・硬化した接着剤層を重ね合わせ、例えば加圧ローラによって約1～100kg/cm²の圧力下で接着させる。

【0040】本発明における放射線硬化型感圧接着剤の硬化層の永久接着性や再剥離接着性は、末端に不飽和性基を有するプレポリマーと光重合性モノマーの種類、両者の使用割合、光重合性モノマーの官能基数、接着時のローラ圧などを変えることによって調整することができる。一般に、また光重合性モノマーの官能基が多いほど接着面が硬くなり、接着力が低下するし、また接着時のローラ圧が大きくなるほど接着力が増大する。

【0041】次に、本発明の感圧接着性プリント用シートの構成例について添付図面に従って詳細に説明する。なお、ここにおいて、図1は第一の構成例である、線状に放射線硬化型接着剤の硬化層が施されてなる三つ折り感圧接着性プリント用シートの平面図、図2は図1の感圧接着性プリント用シートの裏面図、図3は図1の感圧接着性プリント用シートの重ね合わせ状態説明図、図4は第二の構成例である、部分的に放射線硬化型接着剤の硬化層が施されてなる切り重ね感圧接着性プリント用シートの平面図、図5は図4のX-X線断面図、図6は図4の感圧接着性プリント用シートの重ね合わせ状態説明図、図7は第三の構成例である、重ね合わせ面全面に放射線硬化型接着剤の硬化層が施されてなる二つ折り感圧接着性プリント用シートの平面図、図8は図7のX-X線断面図、図9は図7の感圧接着性プリント用シートの重ね合わせ状態説明図、図10は第四の構成例である、重ね合わせ面全面に放射線硬化型接着剤の硬化層が施されてなる三つ折り感圧接着性プリント用シートの平面図、図11は図10の感圧接着性プリント用シートの裏面図、図12は図10の感圧接着性プリント用シートの重ね合わせ状態説明図、図13は第五の構成例である、再剥離接着性と永久接着性の放射線硬化型接着剤の硬化層が表裏それぞれの重ね合わせ面に施されてなる三つ折り感圧接着性プリント用シートの平面図、図14は図13の感圧接着性プリント用シートの裏面図、図15は図13の感圧接着性プリント用シートの重ね合わせ状態説明図、図16は接着後の重ね合わせ面の各種剥離容易化手段の説明図、図17はインキ被膜による放射線硬化型接着剤の硬化層の接着力調整方法を示す説明図である。

【0042】まず、図1ないし図3に示す第一の構成例は、「三つ折り封書」として構成された、線状に放射線硬化型接着剤の硬化層4が施されてなる三つ折り感圧接着性プリント用シート1である。これは、基材シート2が二本の折り用ミシン線Mf、Mfによって上紙片A、中紙片B、下紙片Cに区画され、図3に示す如く、Z字型に三つ折りに折り畳まれた状態で隠蔽情報を担持するものである。図1及び図2に示すように、基体シート2の表裏面に郵便番号記入欄、可変情報記入欄、説明文などの一般印刷5が施され、かつZ字型に折り畳まれた際

(7)

11

の重ね合わせ面3となるその周縁部に、折り畳まれた際に対接するようなパターンにて線状に放射線硬化型接着剤の硬化層4が施されている。なお、本構成例における放射線硬化型接着剤の硬化層4は永久接着性としても再剥離接着性としてもよく、再剥離接着性の場合、図中における線状の該硬化層4に沿った切り用ミシン線は必要ない。

【0043】図4ないし図6に示す第二の構成例は「切り重ね伝票」として構成された、部分的に放射線硬化型接着剤の硬化層4が施されてなる切り重ね感圧接着性プリント用シート1である。これは、基体シート2が切り用ミシン線Mcによって「納品書」たる上紙片Aと「受領書」たる下紙片Cに区画され、図6に示す如く、二つ折りに折り畳まれた状態で隠蔽情報を担持するものである。そして、図4及び図5に示すように、基体シート2の表面に物品情報記入欄や社名などの一般印刷5が施されていると共に、折り畳まれた際の重ね合わせ面3、すなわち上紙片Aの裏面と下紙片Cの表面に、折り畳まれた際に対接する短冊形態で放射線硬化型接着剤の硬化層4が施されている。なお、本構成例における放射線硬化型接着剤の硬化層4も永久接着性としても再剥離接着性としてもよく、再剥離接着性の場合、図中における短冊形状の該硬化層4に沿った切り用ミシン線は必要ない。

【0044】図7ないし図9に示す第三の構成例は「隠蔽はがき」として構成された、重ね合わせ面3全面に放射線硬化型接着剤の硬化層4が施されてなる二つ折り感圧接着性プリント用シート1である。これは、基体シート2が折り用ミシン線Mfによって上紙片Aと下紙片Cに区画され、図9に示す如く、二つ折りに折り畳まれた状態で隠蔽情報を担持するものである。そして、図7及び図9に示すように、基体シート2の表裏面に郵便番号記入欄、購入品情報記入欄や社名などの一般印刷5が施され、かつ折り畳まれた際の重ね合わせ面3全面、すなわち、上紙片Aと下紙片Cの片面全面に放射線硬化型接着剤の硬化層4が施されている。なお、本構成例における放射線硬化型接着剤の硬化層4は再剥離接着性であるため、上紙片Aの角部に切込みKを設け、上紙片Aと下紙片Bとの間に一段差を生じさせ、接着後の重ね合わせ面の剥離を容易にしている。このような剥離容易手段としては、図16に示すように、本構成例におけるような(イ)重ね合わせ面の角部に切り込みKを入れて段差を設けたり、(ロ)重ね合わせ面の辺部に切り込みKを入れて段差を設けたり、(ハ)一方の重ね合わせ面にフラップ片Fを延設させて段差を設ける、などの手法が採用できる。

【0045】図10ないし図12に示す第四の構成例は、「隠蔽はがき」として構成された重ね合わせ面3全面に放射線硬化型接着剤の硬化層4が施されてなる三つ折り感圧接着性プリント用シート1である。これは、基

12

体シート2が二本の折り用ミシン線Mf、Mfによって上紙片A、中紙片B、下紙片Cに区画され、図12に示す如く、Z字型に三つ折りに折り畳まれた状態で隠蔽情報を担持するものである。そして、図10及び図11に示すように、基体シート2の表裏面に郵便番号記入欄、可変情報記入欄、説明文などの一般印刷5が施され、かつZ字型に折り畳まれた際の重ね合わせ面3全面に放射線硬化型接着剤の硬化層4が施されている。

【0046】図13ないし図14に示す第五の構成例は、「隠蔽はがき」として構成された、永久接着性と再剥離接着性の放射線硬化型接着剤の硬化層4が表裏それぞれの重ね合わせ面4に施されてなる三つ折り用の感圧接着性プリント用シート1である。これは、基体シート2が二本の折り用ミシン線Mf、Mfによって上紙片A、中紙片B、下紙片Cに区画され、図15に示す如く、Z字型に三つ折りに折り畳まれた状態で隠蔽情報を担持するものである。そして、図10及び図12に示すように、基体シート2の表裏面に郵便番号記入欄、可変情報記入欄、説明文などの一般印刷5が施され、かつZ字型に折り畳まれた際の、中紙片Bと下紙片Cの重ね合わせ面3全面に再剥離接着性の放射線硬化型接着剤の硬化層4が施され、その裏面側のの上紙片Aと中紙片Bの重ね合わせ面3全面に永久接着性の放射線硬化型接着剤の硬化層4が施されている。

【0047】本発明の感圧接着性プリント用シートは、このような永久接着部と再剥離接着部が同一基体シートに存在する構成も含むものであり、処方の異なる放射線硬化型接着剤を組み合わせたり、圧力の加減を部分的に変えるなどして永久接着部と再剥離接着部を現出させるものである。なお、放射線硬化型接着剤の硬化層の接着性の構成上の調整には、図17に示すように、放射線硬化型接着剤の硬化層4に一部インキ被膜6を設ける場合などもある。

【0048】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例における感圧接着性プリント用シートの黄変の程度は(株)東洋精機製作所、フォトボルト反射率計を使用して白色度を測定して下記の評価基準により評価した。例えば、上質紙の白色度は約82、コート紙の白色度は約79であり、白色度は大きいほうが白い。

評価基準；

白色度70以下 : 相当黄色く×
 白色度70.1～72.0 : 若干黄色く△
 白色度72.1～74.0 : ほとんど黄色く見えない○
 白色度74以上 : 全く無色である◎

【0049】(実施例1) 末端アクリル変性ポリブタジエン系プレポリマー(日本曹達株式会社製、製品名TEA-1000)60重量部に光重合性モノマーとしてトリメチロールのプロピレンオキシド付加物(n≒2)の

(8)

13

トリアクリレート（東亜合成株式会社製、製品名M-320）40重量部を加え、この混合物に対し5重量%の割合で光重合開始剤（日本チバガイギー社製、登録商標名「イルガキュア」907）を添加した。このようにして得た接着剤組成物を連量110kgのコート紙に、ワイヤーバーにより10g/cm²の割合で塗布したのち、アイグラフフィクス（株）製紫外線照射装置を用いて露光処理した後、数秒後、ヤマト科学（株）ファインオープンを使用して120℃、10秒間熱処理した。このようにして無色透明で光沢のある接着剤層を有する感圧接着性プリント用シートを製造した。熱処理しなかった場合も含めて黄変の程度を評価した結果を表1に示す。

【0050】（実施例2）光重合性モノマーとして、トリメチロールのプロピレンオキシド付加物（ $n \approx 2$ ）のトリアクリレート（東亜合成株式会社製、製品名M-320）20重量部と2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート（東亜合成株式会社製、製品名M-120）20重量部との混合物を用いる以外は、実施例1と同様にして感圧接着性プリント用シートを製造した。熱処理しなかった場合も含めて黄変の程度を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。また、光重合開始剤として上記日本チバガイギー社製、登録商標名「イルガキュア」907と日本チバガイギー社製、登録商標名「イルガキュア」369をそれぞれ用い実施例1と同様にして感圧接着性プリント用シートを製造し、加熱処理をしない場合、および加熱処理の温度を60～120℃の範囲で変えて10秒間熱処理した場合につき、黄変の程度を実施例1と同様にして評価した結果を表2に示す。

【0051】（実施例3）光重合性モノマーとして、トリメチロールプロパントリアクリレート20重量部と1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート20重量部との混合物を用いる以外は、実施例1と同様にして感圧接着性プリント用シートを製造した。熱処理しなかった場合も含めて黄変の程度を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。

【0052】（実施例4）実施例1で用いたのと同じ末端アクリル変性ポリブタジエン系プレポリマー50重量部に、光重合性モノマーとして、トリメチロールプロパントリアクリレート35重量部及び1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート15重量部を加え、この混合物に実施例1と同じ光重合開始剤5重量%を添加した組成物を用い、実施例1と同様にして感圧接着性プリント用シートを製造した。熱処理しなかった場合も含めて黄変の程度を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。

14

【0053】（実施例5）光重合性モノマーとして、トリメチロールのプロピレンオキシド付加物（ $n \approx 2$ ）のトリアクリレート（東亜合成株式会社製、製品名M-320）20重量部と2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート（東亜合成株式会社製、製品名M-120）15重量部と1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート15重量部との混合物を用いる以外は、実施例4と同様にして感圧接着性プリント用シートを製造した。熱処理しなかった場合も含めて黄変の程度を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。

【0054】（実施例6）プレポリマーとしてアクリル変性ウレタンプレポリマー（日本合成化学工業株式会社製、製品名UV-3000B）60重量部を用い、かつイソプロピルアルコール20重量部で粘度調整すること以外は実施例1と同様にして感圧接着性プリント用シートを製造した。熱処理しなかった場合も含めて黄変の程度を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。

【0055】（実施例7）プレポリマーとしてアクリル変性ウレタンプレポリマー（日本合成化学工業株式会社製、製品名UV-3000B）60重量部を用い、かつイソプロピルアルコール20重量部を加えて粘度調整する以外は、実施例3と同様にして感圧接着性プリント用シートを製造した。熱処理しなかった場合も含めて黄変の程度を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。

【0056】（実施例8）プレポリマーとして変性ウレタンプレポリマー（日本合成化学工業株式会社製、製品名UV-3000B）40重量部を用い、光重合性モノマーとして、トリメチロールのプロピレンオキシド付加物（ $n \approx 2$ ）のトリアクリレート（東亜合成株式会社製、製品名M-320）40重量部とトリプロピレングリコールジアクリレート20重量部との混合物を用いる以外は実施例6と同様にして感圧接着性プリント用シートを製造した。熱処理しなかった場合も含めて黄変の程度を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。

【0057】（実施例9）光重合性モノマーとして、トリメチロールプロパントリアクリレート20重量部とトリプロピレングリコールジアクリレート20重量部と2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート20重量部との混合物を用いる以外は実施例8と同様にして感圧接着性プリント用シートを製造した。熱処理しなかった場合も含めて黄変の程度を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

(9)

15

16

	黄変の評価結果	
	加熱無し	120℃、10秒間加熱処理
実施例1	×	◎
実施例2	×	◎
実施例3	×	◎
実施例4	×	◎
実施例5	×	◎
実施例6	×	◎
実施例7	×	◎
実施例8	×	◎
実施例9	×	◎

【0059】

* * 【表2】

加熱温度(℃)	黄変の評価結果	
	イルガキュア907使用	イルガキュア369使用
加熱無し	×	×
60	×	×
80	△	△
100	○	△
120	◎	○

表1から、実施例1～9において、UV照射直後に加熱することにより、黄変しないことが判る。表2から、UV照射直後に80～120℃で加熱処理することにより、黄変が抑制されるか、黄変しないことが判る。

【0060】

【発明の効果】本発明の感圧接着性プリント用シートは、放射線照射後に加熱処理することにより容易に黄変が抑制される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の1例の三つ折り感圧接着性プリント用シートの平面図である。

【図2】 図1の感圧接着性プリント用シートの裏面図である。

【図3】 図1の感圧接着性プリント用シートの重ね合わせ状態説明図である。

【図4】 本発明の図1とは別の例の感圧接着性プリント用シートの平面図である。

【図5】 図4のX-X線断面図である。

【図6】 図4の感圧接着性プリント用シートの重ね合わせ状態説明図である。

【図7】 本発明の図1及び図4とは別の例の重ね合わせ面全面に放射線硬化型接着剤の硬化層が施されてなる二つ折り感圧接着性プリント用シートの平面図である。

【図8】 図7のX-X線断面図である。

【図9】 図7の感圧接着性プリント用シートの重ね合わせ状態説明図である。

【図10】 本発明の図1、図4及び図7とは別の例の三つ折り感圧接着性プリント用シートの平面図である。

【図11】 図10の感圧接着性プリント用シートの裏面図である。

【図12】 図10の感圧接着性プリント用シートの重ね合わせ状態説明図である。

【図13】 本発明の図1、図4、図7及び図10とは別の例の三つ折り感圧接着性プリント用シートの平面図である。

【図14】 図13の感圧接着性プリント用シートの裏面図である。

【図15】 図13の感圧接着性プリント用シートの重ね合わせ状態説明図である。

【図16】 接着後の重ね合わせ面の各種剥離容易化手段の説明図である。

【図17】 インキ被膜による放射線硬化型接着剤の硬化層の接着力調整法を示す説明図である。

【符号の説明】

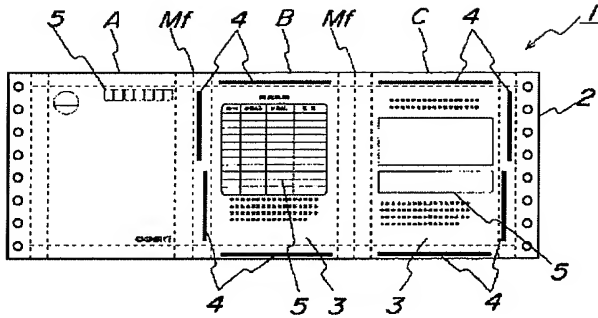
- 1 感圧接着性プリント用シート
- 2 基体シート
- 3 重ね合わせ面
- 4 放射線硬化型接着剤の硬化層

(10)

5 一般印刷部分
A 上紙片
B 中紙片

17

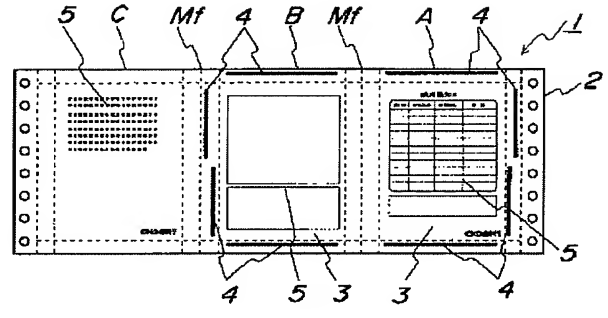
【図1】



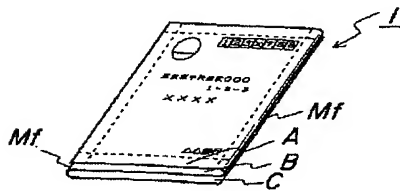
C 下紙片
Mc 切り用ミシン線
Mf 折り用ミシン線

18

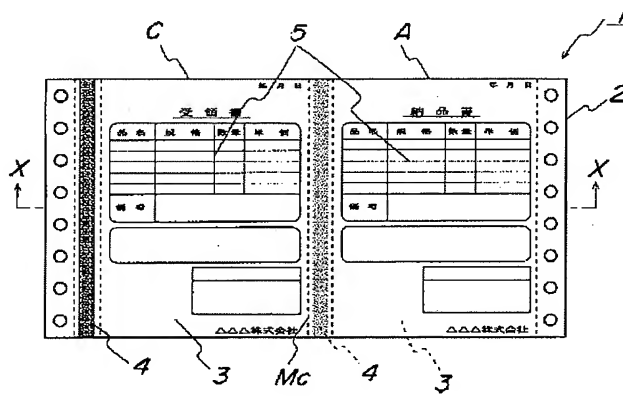
【図2】



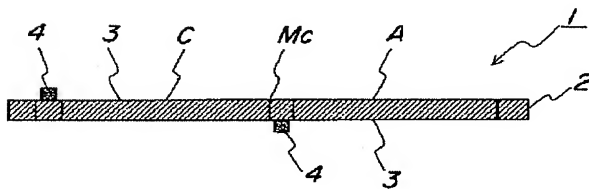
【図3】



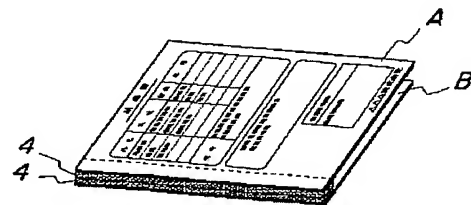
【図4】



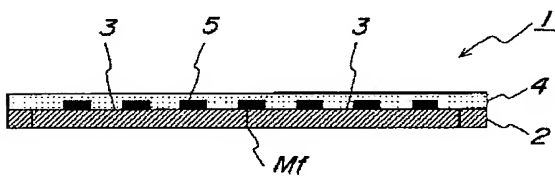
【図5】



【図6】



【図8】



【図9】

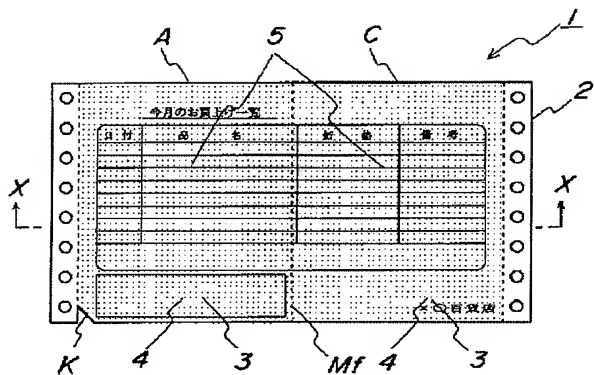


【図12】

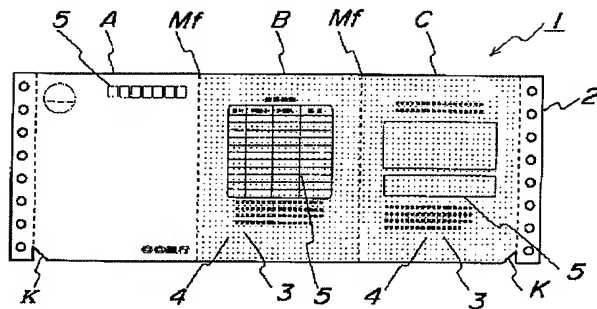


(11)

【図7】

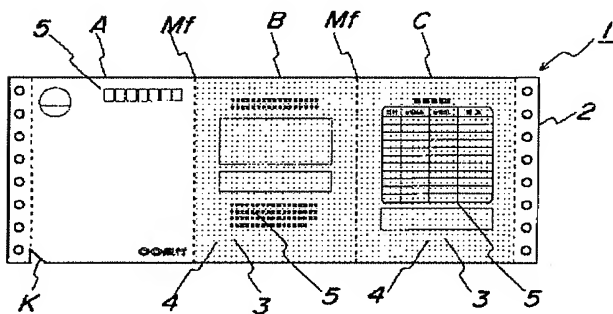
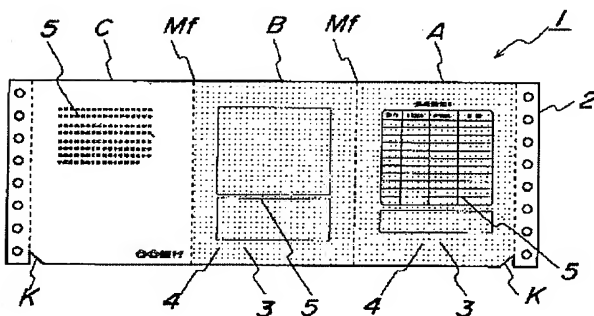


【図10】



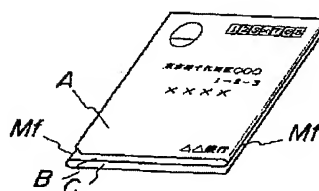
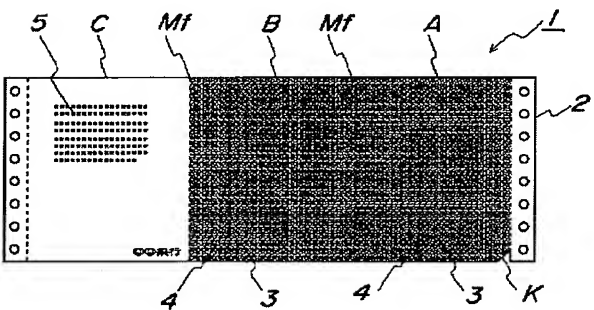
【図13】

【図11】



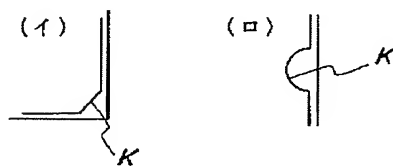
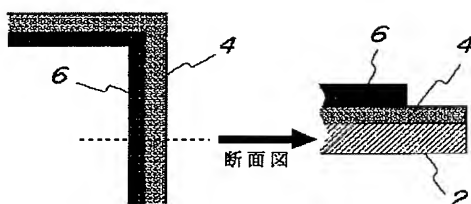
【図15】

【図14】



【図16】

【図17】



(ハ)

